

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01031874
PUBLICATION DATE : 02-02-89

APPLICATION DATE : 29-07-87
APPLICATION NUMBER : 62187722

APPLICANT : SUMITOMO BAKELITE CO LTD;

INVENTOR : WAKI MITSUO;

INT.CL. : C09D 5/24 // C08K 3/08 C08K 3/08 C08K 3/36 C08K 3/36 H01B 1/22

TITLE : ELECTROCONDUCTIVE RESIN PASTE FOR SEMICONDUCTOR

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the titled paste containing a specific silver powder mixture, ultrafine particle silica powder, phenolic novolak compound, latent amine compound and epoxy resin and having high thixotropy and excellent workability.

CONSTITUTION: The aimed paste containing (A) 65-80wt.% silver powder mixture consisting of (i) 70-95wt.% flake-shaped silver powder having 1-50 μ particle size and (ii) 30-5wt.% spherical silver powder having 0.1-0.5 μ particle size, (B) 0.3-3wt.% ultrafine particle silica powder having 0.005-0.02 μ average particle size, (C) (iii) phenolic novolak compound and (iv) latent amine compound and (D) epoxy resin being liquid at ordinary temperature and having \leq 500ppm hydrolyzable chlorine content.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-31874

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和64年(1989)2月2日
 C 09 D 5/24 P Q W 6845-4 J
 // C 08 K 3/08 C A M
 K A B A-6845-4 J
 3/36 C A M
 K A H B-6845-4 J
 H 01 B 1/22 A-8222-5 E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 半導体用導電性樹脂ペースト

⑦ 特 願 昭62-187722

⑧ 出 願 昭62(1987)7月29日

⑨ 発 明 者 水 野 増 雄 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ベークライト株式会社内

⑩ 発 明 者 脇 光 生 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ベークライト株式会社内

⑪ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都港区三田3丁目11番36号

明 細 書

1. 発明の名称

半導体用導電性樹脂ペースト

2. 特許請求の範囲

(A) 粒径1~50 μ mのフレーク状銀粉末70~95重量%及び粒径0.1~0.5 μ mの球状銀粉末が30~5重量%からなる銀粉末混合物、

(B) 平均粒径が0.005~0.02 μ mの超微粒子シリカ粉末、

(C) フェノールノボラック化合物及び潜在性アミン化合物、

(D) 常温で液状で、加水分解性塩素含有が500ppm以下であるエポキシ樹脂、

(A)、(B)、(C)及び(D)を必須成分とし、銀粉末混合物(A)を65~80重量%、超微粒子シリカ粉末(B)を0.3~3重量%含有することを特徴とする半導体用導電性樹脂ペースト。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半導体素子をリードフレームあるいはセラミック基板等へダイボンディングする場合に用いられる導電性樹脂ペーストに関するものであり、詳しくは導電性に優れオーミックコンタクト(オームの法則に従う電気的接触をいう)が可能な導電性樹脂ペーストに関するものである。更に詳しくは揺動度が高くディスペンサー塗布時にペーストのたれや糸ひきが極めて少ない作業性に優れた導電性樹脂ペーストに関するものである。

(従来技術)

従来、半導体素子をリードフレーム等へダイボンディングする方法としては金とシリコンとの共晶を形成することにより結合する金-シリコン共晶法、また半田ペーストを用いて接合する半田接合法が主に用いられてきた。金-シリコン共晶法は金を用いるためコストが非常に高いとか、あるいは作業温度が400~450℃と高く半導体素子や部品の劣化をもたらす欠点があった。一方半

田接合法は比較的 low コストではあるが耐熱性が劣るとか、あるいは半田ボール飛散による半導体素子が劣化するという欠点があった。

この様な中において最近エポキシ樹脂中に銀粉末を分散させた導電性樹脂ペーストを用いる樹脂接合法が多く用いられる様になってきた。この樹脂接合法は大巾なコストダウンが可能であり、また硬化も200℃以下の低温で行なえる等の長所がある。しかし、半面ペースト状であるためペーストをディスペンサーで塗布する時に不必要にたれを生じたり糸切れが悪く、そのためにペーストがリードフレームのステッチ部分に付着する等の不具合が生じ易かった。また本来は絶縁物であるエポキシ樹脂に銀粉末を分散させているため、金-シリコン共晶法に比べて導電性の点では劣るものであった。

更に樹脂ペーストを硬化させる初期過程においては反応はそれほど進行せず温度だけ上昇するため、ペーストの粘度が著しく低下し銀粉が沈降し易くなる。従って半導体素子の直下は銀粉が希薄

となり導電性が低下する等の欠点もあった。

以上の様なことから導電性樹脂ペーストはオーミックコンタクトが特に必要な素子には使用できなかった。

(発明の目的)

本発明は上記の様な従来技術の欠点を解消し、導電性及び作業性に優れた導電性樹脂ペーストを得んとし鋭意検討を進めた結果、本来絶縁物である粒径 $0.005\mu\text{m}$ ～ $0.02\mu\text{m}$ の超微粒子シリカを少量添加すると予想に反して逆に導電性が向上すること、又、たれや糸ひきも起こりにくく、作業性が著しく向上すること、更にはフレーク状銀粉にそれより細い球状銀粉を少量添加すると銀粉接合確立が増しやはり導電性を向上させることを見出し本発明を達成するに至ったものである。

(発明の構成)

本発明は、

(A) 粒径 $1\sim 50\mu\text{m}$ のフレーク状銀粉末70～95重量%及び粒径 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の球状銀粉末が30～5重量%からなる銀粉末混合物、

(B) 平均粒径が $0.005\sim 0.02\mu\text{m}$ の超微粒子シリカ粉末、

(C) フェノールノボラック化合物及び潜在性アミン化合物、

(D) 常温で液状で、加水分解性塩基含有量が500ppm以下であるエポキシ樹脂、

(A)、(B)、(C)及び(D)を必須成分とし、銀粉末混合物(A)を65～80重量%、超微粒子シリカ粉末(B)を0.3～3重量%含有することを特徴とする半導体用導電性樹脂ペーストに関するものである。本発明に用いる銀粉末としては粒径 $1\sim 50\mu\text{m}$ のフレーク状銀粉末と粒径 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の球状銀粉末との混合物であって、球状銀粉末を5～30重量%含む銀粉末である。フレーク状の銀粉末の粒径が $1\mu\text{m}$ 以下だと導電性が著しく低下し、 $50\mu\text{m}$ 以上だと作業性が著しく悪くなり好ましくない。また球状銀粉末はフレーク状の銀粉末の間に分散させることにより、フレーク状銀粉どうしの接触を助け、導電性を安定させるために加えるが、粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以

下だと導電性が安定化せず、 $0.5\mu\text{m}$ 以上だと導電性が低下して好ましくない。球状銀粉末の配合割合が5%以下では導電性が安定化せず、30%以上では導電性が低下し、好ましくない。

また本発明では粒径が $0.005\sim 0.02\mu\text{m}$ の超微粒子シリカを0.3～3重量%添加するが、この超微粒子シリカは本来絶縁物にもかかわらず添加すると逆に導電性が良くなる。これは導電性ペーストを硬化させるに際して硬化の初期過程においては反応はそれほど進行せず温度だけ上昇するで粘度が急激に低下し銀粉粒子が沈降するが、少量の超微粒子シリカを添加するとこの様な銀粉の沈降が防がれるため導電性が向上するものと思われる。また、この超微粒子シリカを少量添加するとペーストの揺動度が著しく大きくなり、ディスペンサーで塗布する時にシリンジのニードルの先端からペーストが不必要にたれを生ずるとかあるいは糸切れが悪くペーストが糸状にひいてその先端がリードフレームのステッチ部分に付着する等の不具合が全くなり、作業性が非常に優れ

たものとなる。

また、本発明においては、硬化剤としてフェノールノボラックと潜在性アミン化合物を併用することを特徴としている。潜在性でないアミン化合物は常温でも反応し易く保存性が著しく使用できない潜在性アミン化合物を用いた場合硬化温度が高く、150℃以下では反応しないが150℃を越えると急激な反応が進むため保存性には優れているものの、硬化初期過程では粘度は急激に低下し、銀粉粒子が沈降し易いため、結果としてベレト裏面の直下は出脂分が多くなり導電性を低下させる。

一方、フェノールノボラックは溶融粘度が高く、比較的低温でも硬化するためこれを硬化剤に用いると硬化初期過程でも粘度の低下が小さく、銀粉の沈降が起りにくく、導電性の優れた硬化物を得ることができる。しかし、フェノールノボラックは固型であり、かつエポキシ基と反応する水酸基の当量も大きいので多く配合する必要があるが、単独使用ではペーストの粘度が著しく上がり実用に

は適さない。フェノールノボラックより当量の小さい潜在性アミン化合物を併用することにより、粘度がそれほど高くなく実用に供せられるペーストを得ることができる。

本発明においてはこの様に、硬化剤として、フェノールノボラックと潜在性アミン化合物を併用すること、及び先に述べた超微粒子シリカを少量添加すること、銀粉末としてフレーク状銀粉とそれより細い球状銀粉を併用することの三点の相乗効果により硬化初期過程で銀粉末が全く沈降せず、銀粉どうしの結合確立にも優れ、従来の導電性樹脂ペーストにはみられなかったオーミックコンタクト可能な非常に導電性の優れたペーストを得ることができるのである。

本発明に用いるフェノールノボラックはフェノールとホルムアルデヒドとを反応させることによって得られる3から7核体を主体とするノボラック樹脂である。

潜在性アミン化合物としては、アジピン酸ヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸

ヒドラジド、p-オキシ安息香酸ジヒドラジド等のカルボン酸ヒドラジドやジシアミドである。

本発明に用いるエポキシ樹脂は常温で液状のものであるのに限定しているが、常温で液状のものでないと銀粉との混練において溶剤を必要とする。溶剤は気泡発生の原因となり、硬化物の導電性を著しく低下させ使用できない。

また、エポキシ樹脂に含まれる加水分解性塩素量を500ppm以下に限定しているが、この様なエポキシ樹脂を用いることにより絶縁ペーストから抽出（ブレッシャー）される塩素の量を大幅に低減することができる。抽出された塩素は半導体素子表面のアルミ配線腐食をひき起こす原因となるため、抽出量が少なければそれだけ信頼性が高くなる。

加水分解性塩素含有量の測定は以下の様にして行なう。即ち、エポキシ樹脂0.5gをジオキサソラン30mlに完全に溶解させ、これに1N-KOH液（エタノール溶液）5mlを加え、30分間煮沸還流する。これに80%アセトン水100mlを加え、

さらにConc. HNO₃ 2ml加えて、0.01N-AgNO₃水溶液で電位差滴定を行なう。

本発明に用いるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラックとエピクロールヒドリンとの反応で得られるジグリシジルエーテルで常温で液状のもの、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、アリサイクリックジエポキシエーアジベイトの様な脂環式エポキシ、更にはn-ブチルグリシジルエーテル、パーサティック酸グリシジルエステル、ステレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシドの様な通常エポキシ樹脂の希釈剤として用いられるものがある。

更に、上記エポキシ樹脂のうち沸点が250℃以上のものは非常に有用である。なぜならこれ等を用いた樹脂ペーストは、樹脂の揮発性が少ないため、連続使用しても粘度の変化が少ないためである。

本発明において導電性樹脂ペースト中の銀粉末含有量を65～80重量%とした理由は65重量%より少ないと硬化物の導電性が著しく低下してしまうからである。一方80重量%より多いとペーストの粘度が高くなり過ぎて実質上使用できなくなってしまう。また同様に超微粒子シリカ粉末の配合量も0.3～3重量%とした理由は0.3重量%より少ないとあまりにも少な過ぎて本発明の狙いの効果が充分に出ないし、3重量%より多いと本来絶縁物であるが故に添加することにより導電性が低下したり、またペーストの撹拌度が高くなり過ぎてペーストが出にくくなって作業しにくくなる等の不具合が生じるためである。

更に本発明においては必要により硬化促進剤、カップリング剤、消泡剤等を添加して用いることもできる。

(発明の効果)

以上述べた様に本発明による半導体用導電性樹脂ペーストは硬化物の導電性に極めて優れ、オーミックコンタクトが可能であるため、特に今まで導

導電性樹脂ペーストを得た。

この導電性樹脂ペーストを真空チャンバーにて2mmHgで30分間脱泡した後、以下の方法により各種の性能を評価した。

糸ひき性

導電性樹脂ペーストの中へ直径1mmφのピンを深さ5mmまで沈めて、それを300mm/分の速度で引き上げペーストが切れた時の高さを測定した。

ペーストのたれ

内径0.6mmのニードルをつけたシリンジにペーストを5mm入れ、ニードルを下に試験管立てに垂直に置き30分後ニードルの先端にたれたペーストの重量を測定した。

体積抵抗率

スライドガラス上にペーストを巾4mm厚さ30μmに塗布し、200℃で1時間オープン中で硬化した後、硬化物の体積抵抗率を測定した。

オーミックコンタクト性

電性樹脂ペーストが適用できなかった半導体素子、即ちメモリー素子やトランジスター、ダイオード等へも適用可能となる。また、ディスプレイによる塗布時にペーストのたれや糸ひきが生じないことから組立生産性が向上する。また含有~~添加~~加水分解性塩素量も極めて少ないことから半導体素子表面のアルミ配線の腐食は起こりにく信頼性を向上させることができる。

(実施例)

実施例1～実施例4

粒径1～50μmで平均粒径3μmのフレーク状銀粉末(以下銀粉末a)と粒径0.1～0.5μmで平均粒径0.2μmの球状銀粉末(以下銀粉末b)と、平均粒径0.01μmの超微粒子シリカ粉末と、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応により得られるジグリシルエーテル(加水分解性塩素含有量300ppm、エポキシ当量180で常温で液状、以下エポキシ樹脂A)とフェノールノボラック及び潜在性アミン化合物とを第1表に示す割合で配合し三本ロールで混練して

ペーストをダイボンディング材として、ダイオードを組立て、オーミックコンタクト性を評価した。

塩素量

ペーストの硬化物を微粉砕して、蒸留水中で125℃で20時間処理し、抽出された塩素量を測定した。

評価結果を第1表に示す。

比較例1～比較例3

第1表に示す配合割合で実施例と全く同様にし導電性樹脂ペーストを得た。評価結果を第1表に示す。

比較例4

エポキシ樹脂としてビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応により得られるジグリシルエーテル(加水分解性塩素含有量950ppm、エポキシ当量180で常温で液状、以下エポキシ樹脂B)を用いる以外は実施例1と全く同様にし導電性樹脂ペーストを得た。評価結果を第1表に示す。

第 1 表

項 目		例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
導電性樹脂 ペーストの組成 (重量%)	銀 粉 末 a (フレーク状)		65	65	65	75	65	75	75	65
	銀 粉 末 b (球 状)		10	10	5	5	10		5	10
	超 微 粒 子 シ リ カ		1	1	2	0.5		1	0.5	1
	エポキシ樹脂 A (塩素量 300 ppm)		19	19	23	16	20	19	17.5	
	エポキシ樹脂 B									19
	フェノールノボラック		2	2	3	2	2	2		2
	増粘性 アミン 化合物	アジピン酸ヒドラジド	3				3	3		3
		イソフタル酸ヒドラジド		3						
		ジシアンジアミド			2	1.5			2	
性 能	糸 ひ き 性 (mm)		5.5	6.2	5.0	6.5	8.3	6.8	6.5	5.5
	ペーストのたれ (mg)		0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	20	0.1以下	0.1以下	0.1以下
	体積抵抗率 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)		0.8	0.8	1	0.6	2	5	3	0.8
	オーミックコンタクト性 (不良数/試験数)		0/500	0/500	0/500	0/500	23/500	18/500	15/500	0/500
	塩 素 量 (ppm)		15	15	18	12	15	15	14	72
	総 合 評 価		○	○	○	○	×	×	×	×

BEST AVAILABLE COPY